

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-363221

(43)Date of publication of application : 16.12.1992

(51)Int.Cl.

B29C 45/16
 C08L 75/04
 C08L 77/00
 C08L 77/12
 // B29K 75:00
 B29K 77:00
 B29L 31:32

(21)Application number : 03-121193

(71)Applicant : NIFCO INC
 TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.05.1991

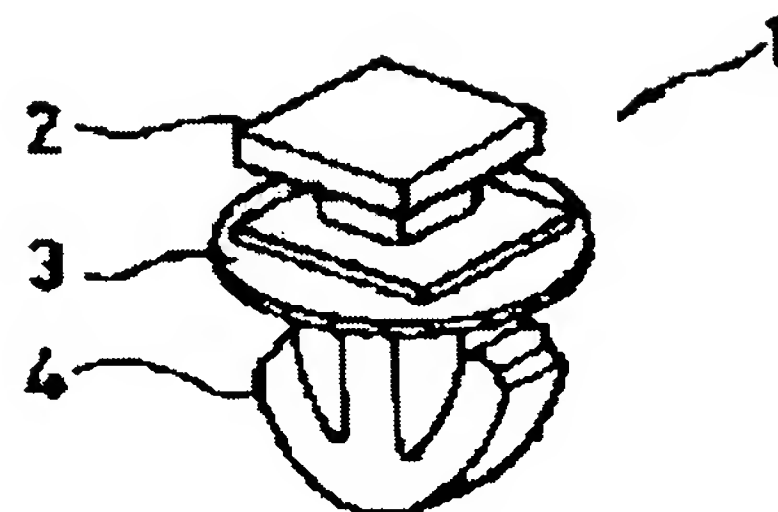
(72)Inventor : WATANABE KOJI
 NAKAYAMA HIROMICHI
 YOSHIOKA KEIJI
 MASUDA TAKASHI

(54) TWO-LAYERED INJECTION MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesion between a core material and a skin material by bicolor-molding a core material consisting polyamide and thermoplastic polyurethane and a skin material consisting of polyether esteramide and thermoplastic polyurethane.

CONSTITUTION: For example, a predetermined quantity of nylon 12 and thermoplastic polyurethane are melt-kneaded for forming pellets to be used as core material. Whereas, a predetermined quantity of polyether esteramide and thermoplastic polyurethane are melt-kneaded for forming pellets to be used as skin material. The a core material and skin material are introduced to a bicolor molding machine for molding a clip 1. The clip 1 obtained herein includes a square engaging plate 2 in its uppermost part, a circular seat metal plate 3 in its middle part, and deformable anchor-shaped claw 4 in its lower part which are molded integrally, and further the claw 4 is comprised of a core part in its core layer and skin part in its surface. The clip 1 is used for attaching such that the engaging part 2 is inserted into the rear side channel in the waist molding of an automobile and the claw 4 is inserted into the body hole of the vehicle body.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-363221

(43)公開日 平成4年(1992)12月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 45/16		7344-4F		
C 0 8 L 75/04	N G J	7602-4 J		
77/00	L Q T	9286-4 J		
77/12				
// B 2 9 K 75:00				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-121193

(22)出願日 平成3年(1991)5月27日

(71)出願人 000135209

株式会社ニフコ

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町184番地1

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 渡辺 康二

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町184番地1

株式会社ニフコ内

(72)発明者 中山 博道

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町184番地1

株式会社ニフコ内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

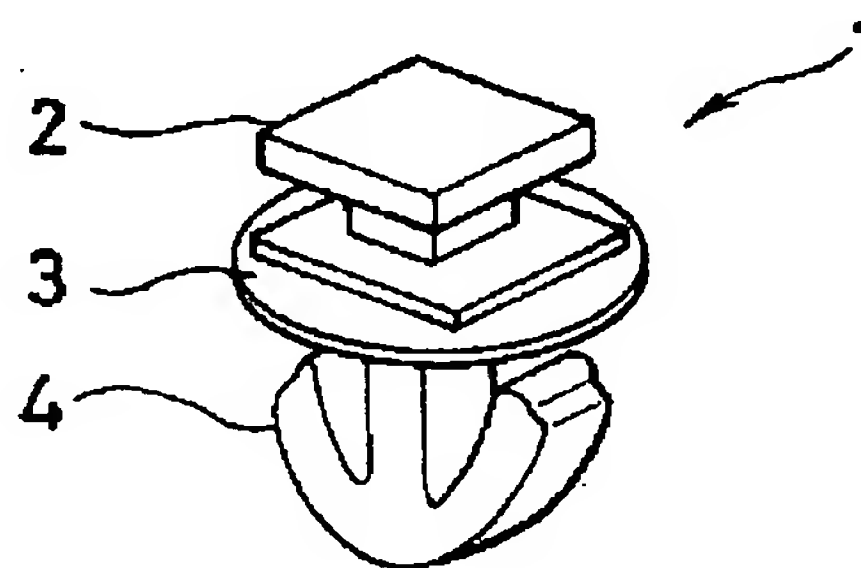
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2層射出成形品

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ポリアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をコア材とし、ポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をスキン材として2色成形してなる2層射出成形品。

【効果】 この2層射出成形品はコア材とスキン材の密着性に優れ、かつコア材が耐摩耗性に優れているので、繰り返し摩擦によるコア材とスキン材の剥離が発生しにくい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をコア材とし、ポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をスキン材として2色成形してなる2層射出成形品。

【請求項2】 コア材のポリアミドと熱可塑性ポリウレタンの重量配合比が5～95/95～5であり、スキン材のポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンの重量配合比が10～90/90～10である請求項1記載の2層射出成形品。

【請求項3】 ポリアミドが炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム、及び炭素数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩から誘導されたポリアミドであり、ポリエーテルエステルアミドが炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム、及び炭素数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも1種のポリアミド形成成分(a)、数平均分子量300～6,000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)、および炭素原子数4～20のジカルボン酸(c)から誘導されたポリエーテルエステルアミドである請求項1記載の2層射出成形品。

【請求項4】 コア材のポリアミドの構成単位の炭素数とスキン材のポリエーテルエステルアミドのポリアミド成分の構成単位の炭素数が等しい請求項1記載の2層射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は芯が硬く、外皮が柔軟な2層射出成形品に関し、特にコア材とスキン材の密着性に優れた2層射出成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 性質の異なる2種の樹脂を2層に積層し、一体的に成形する方法として2色成形法が知られている。例えば形体保持のために芯は硬くする必要があり、かつ、表面は密着性付与のために柔軟にする必要がある部品を望む場合、古くはコア材に金属あるいは硬質の樹脂を用い、スキン材としてゴム等の柔軟な素材を別々に成形し、これらを積層あるいはスキン材で覆うことにより製造していたが、このように別に成形したものを固着させようとすると、製造工程が増すばかりでなく、両成形品が剥離しやすく、用途によっては性能が急激に低下する欠点があった。

【0003】 そこで2種の樹脂を一つの成形機で射出し、2層の成形品を得る、いわゆる2色成形が考えられ、種々の成形がなされている。たとえば、自動車の内装あるいは外装品を車体に係止するためのクリップはコア材としてポリカーボネート、スキン材としてポリアミドエラストマーを用いた2色成形品が用いられている(実開昭64-49713号公報)。

【0004】 また家庭用電気掃除機のキャスターなどの

ローラーにはコア材としてポリプロピレン、スキン材としてエチレン/プロピレンラバーを用いた2色成形品が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、コア材にポリカーボネート、スキン材にポリアミドエラストマーを用いたクリップは、繰り返し使用している間にコア材とスキン材が剥離し、破損しやすい。また、スキン材はクリップ全体を被覆しているのではなく、擦過部以外はポリカーボネートが露出しているため、耐薬品性に問題があり、自動車の外板部位に使用するには問題がある。

【0006】 一方、キャスターのローラーの場合、コア材が軸と激しく摩擦するので、耐摩耗性の樹脂が要求され、ポリプロピレンでは満足でなく、また、耐摩耗性の優れた樹脂を選ぶと、これに接着する軟質スキン材がないという問題がある。本発明は上記従来技術の不都合を解消し、コア材の耐摩耗性が良好で、かつコア材とスキン材の密着性に優れた2層射出成形品を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、本発明は次の手段をとるものである。即ち本発明の2層射出成形品はポリアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をコア材とし、ポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンからなる樹脂組成物をスキン材として2色成形することを特徴とするものである。

【0008】 以下本発明の構成を具体的に説明する。本発明においてコア材として用いるポリアミドとしては炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム、及び炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩から誘導されるポリアミドが好ましい。炭素数が6以上のアミノカルボン酸またはラクタムもしくは炭素数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩としては、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノエナン酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノベラルゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウロラクタム等のラクタムおよびヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩、ウンデカメチレンジアミン-アジピン酸塩、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン-ドデカンジ酸塩などのジアミン-ジカルボン酸の塩があるが、特に11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸が好ましく、目的と用途に応じてこれらを併用して用いることもできる。

【0009】 また、ポリアミドの融点を下げたり、接着性を高めるなどの目的でその他のアミド形成性成分を共

3

重合成分として用いることも少量範囲なら許容される。本発明のコア材及びスキン材に用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマーとしては、分子量700~8,000のポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-および1, 3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのようなポリ(アルキレンオキシド)グリコール類あるいはポリエチレンアジペート、ポリテトラメチレンセバケート、ポリカプロラク톤のような脂肪族ポリエステルグリコールに、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネートを反応させた末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを水、エチレングリコールのようなグリコールあるいはヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンのようなジアミンなどで鎖延長して得られる共重合体が好ましく使用される。その代表例としては、分子量1,000~3,000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールまたはポリエチレンアジペートに過剰モルのジフェニルメタンジイソシアネートを反応させ、ヒドラジンによって鎖延長した重合体が挙げられる。

【0010】コア材に用いる熱可塑性ポリウレタンエラストマーとスキン材に用いる熱可塑性ポリウレタンエラストマーは同じものでも、異なるものでも良い。一方、本発明のスキン材として用いられるポリエーテルエステルアミドとしては炭素原子数6以上のアミノカルボン酸、ラクタム、及び炭素数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩から選ばれる少なくとも1種のポリアミド形成成分(a)、数平均分子量300~6,000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)、および炭素原子数4~20のジカルボン酸(c)から誘導されるポリエーテルエステルアミドが好ましい。

【0011】ポリアミド形成成分(a)の原料は前記コア材のポリアミドの原料と同じものを用いることができ、むしろ同種の構成成分の方が好ましい。本発明のポリエーテルエステルアミドにおけるポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)としては、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2-および1, 3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロック又はランダム共重合体などが挙げられ、就中耐熱性、耐水性、機械的強度、弾性回復性など、すぐれたポリエーテルエステルアミドの物理的性質からポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが好ましく用いられる。ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は300~6,000の範囲で用いるが、重合時に粗大な相分離を起こさず、低温特性や機械的性質がすぐれる分子量領域が選択され、この最適分子量領域はポリ(アルキレンオキシド)グリコールの種類

4

によって異なる。例えば、ポリエチレングリコールの場合300~6,000、特に好ましくは1,000~4,000が、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールの場合300~5,000、特に好ましくは500~3,000が、またポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールの場合500~3,000、特に好ましくは500~2,500の分子量領域のものが好ましく用いられる。

【0012】本発明のポリエーテルエステルアミドにおける炭素数4~20のジカルボン酸(c)としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸、およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸(デカンジカルボン酸)のごとき脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸のようなジカルボン酸が重合性、色調およびポリマの物理的性質の点から好ましく用いられる。

【0013】本発明の効果が就中最も顕著に示されるためには、ポリエーテルエステルアミド中のポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)の共重合量が5~90重量%であることが好ましい。共重合量が5重量%未満では柔軟性、弾性回復性が失われ、逆に90重量%を越えると高温特性、機械的性質が十分でない。ポリエーテルエステルアミドの重合方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。たとえば、アミノカルボン酸またはラクタム(a)とジカルボン酸(c)を反応させて両末端がカルボン酸基のポリアミドプレポリマーをつくり、これにポリ(アルキレンオキシド)グリコール(b)を真空中に反応させる方法、あるいは上記(a)、(b)、(c)の化合物を反応槽に仕込み、水の存在下または不存在下に高温で加熱反応させることによりカルボン酸末端のポリアミドプレポリマーを生成させ、その後、常圧または減圧下で重合を進める方法が知られている。また、上記(a)、(b)、(c)の化合物を同時に反応槽に仕込み、溶融重合したのち、高真空中で一挙に重合をすすめる方法もあり、むしろこの方法がポリマの着色も少なく好ましい。

【0014】本発明におけるコア材のポリアミドと熱可塑性ポリウレタンの重量配合比は5/95~95/5が好ましく、より好ましくは10/90~90/10であり、更により好ましくは20/80~80/20である。また、スキン材のポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンの重量配合比は10/90~90/10が好ましく、より好ましくは80/20~20/8

5

0、更により好ましくは70/30~30/70である。

【0015】本発明においてコア材およびスキン材として用いる樹脂組成物は予め熔融混練されて、ペレット化されていることが好ましく、熔融混練の方法は公知の方法を用いることができる。例えばバンバリーミキサー、ゴムロール機、一軸もしくは二軸の押出機などを用い、通常100~300℃の温度で熔融混練して樹脂組成物ペレットとすることができる。

【0016】しかし、工業的には予め樹脂組成物ペレットを作らなくとも、たとえばコア材の場合、ポリアミドペレットとポリウレタンペレットをドライブレンドしておき、そのまま成形機に供給することにより、成形機の中で熔融混練することもできる。また、本発明の樹脂組成物には公知の酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤、耐加水分解改良剤、着色剤（顔料、染料）、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、補強剤、充填剤、滑剤、核剤、離型剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。

【0017】本発明の2層射出成形品は各種クリップ、特に自動車の内装、外装品をボディに取付けるクリップ、電気掃除機、ワゴン等のキャスター等に用いられる。

【0018】

【作用】本発明において、ポリエーテルエステルアミドと熱可塑性ポリウレタンエラストマーの相溶性がきわめて良好なことが特徴であり、通常の非相溶系のポリマーブレンドでは本発明の効果を得ることはできない。さらに、驚くべきことには、本発明の樹脂組成物の破断強度が各成分ポリマーの破断強度値の算術平均を上回っており、このことから相溶性のよさがうかがえる。

【0019】また、本発明における熱可塑性ポリウレタンの役割は、これをコア材とスキン材のいずれにも配合することによって、コア材とスキン材の密着性を向上させることである。更に、コア材のポリアミドとスキン材のポリエーテルエステルアミドは同じポリアミド構造を有していることから、比較的親和性が高いのであるが、より密着性を向上させるためにはコア材のポリアミドとスキン材のポリエーテルエステルアミドのポリアミド部分の種類を一致させることが好ましい。

【0020】このようにして、ポリアミド、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルエステルアミドの種類を組合せることにより、目的、用途に応じた成形品を得ることができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例1~6、比較例1~4

ナイロン12〔"RILSAN" AMNOD (ATO CHEM社製)〕(N12)とポリエーテル系の熱可塑性ポリウレ

6

タン〔"C74D10" (タケダバーディッシュウレタン工業製) (TPU-1) を表1に示した割合で混練、ペレタイズし、コア材のペレットを得た。

【0022】一方、ポリアミド成分がナイロン12、ポリエーテル成分がポリ(テトラメチレングリコール)であるポリエーテルエステルアミド〔"PEBAX" 2533 SN00 (ATO CHEM社製)〕(PBEA)とポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタン〔"BT270R" (タケダバーディッシュウレタン工業製) (TPU-2) を表1に示した割合で混練・ペレタイズし、スキン材のペレットを得た。

【0023】次に、まず80mm×80mm、厚さ1mm用の金型を使用し、金型温度40℃、成形温度230℃でコア材を射出成形し、80mm×80mm×1mmの角板コアを得た。次に、金型を80mm×80mm×2mm用の金型に交換した後、金型内に上記の角板コアをインサートし、金型温度40℃、成形温度225℃でスキン材をオーバーモールド成形し、80mm×80mm×2mmのスキン・コア2層射出成形品を得た。

【0024】このスキン・コア2層射出成形品を10mm幅の短冊状に切断し、剥離試験機オートグラフ500に供し、フルスケール50kg、引張速度10mm/minで接着強さを測定し、その結果を表1に示した。

【0025】

表 1

実施例	コア材		スキン材		接着力 (kg・cm)
	N12	TPU-1	PBEA	TPU-2	
1	20	80	50	50	14
2	50	50	50	50	12
3	80	20	50	50	8
4	50	50	20	80	14
5	50	50	80	20	8
6	20	80	80	20	10
比較例					
1	100	—	100	—	4
2	50	50	100	—	8
3	100	—	50	50	6
4	—	100	—	100	4

【0026】実施例7

ナイロン12〔"RILSAN" AMNOD (ATO CHEM社製)〕20重量部と熱可塑性ポリウレタン〔"C74D10" (タケダバーディッシュウレタン工業製) 80重量部を熔融混練したペレットをコア材とし、ポリエーテルエステルアミド〔"PEBAX" 2533 SN00 (ATO CHEM社製)〕50重量部と熱可塑性ポリウレタン〔"BT270R" (タケダバーディッシュウレタン工業製) 50重量部を熔融混練したペレットをスキン材として用い、2色成形機

で図1および図2に示すクリップを成形した。

【0027】図1および図2に示すクリップ1は最上部に角板状の係止部2、中間部に円板状の座金部3、下部に変形可能な鉤状の爪4を有し、これらが一体成形されており、更に爪4は芯層のコア部4a、表層のスキン部4bから構成されている。このクリップ1は自動車のウェストモール（図示せず）の裏側溝に係止部2を嵌挿し、車体のボディ穴（図示せず）に爪4を嵌入することによりウェストモールを車体に取り付けるためのクリップである。

【0028】本実施例のクリップは車に実装した結果、爪の表面が柔軟なため、車のボディ穴に嵌入の際、ボディの塗料を損傷せず、ボディの錆の発生を防ぐことができた。また、爪を鉄板の穴に繰り返し脱着させた結果、コア部とスキン部の密着力は強固で、実用レベルを十分満足した。

実施例8

コア材をナイロンとポリウレタンの重量比を50:50にして、ドライブレンドした混合チップを用いた以外は実施例7と同様にして、図3および図4に示すローラーを成形した。

【0029】このローラーはコア部10aとスキン部10bから構成され、電気掃除機のキャスターとして用い

るものである。このローラーは実装の結果、良好な耐久性を有していた。

【0030】

【発明の効果】本発明の2層射出成形品はコア材とスキン材の密着性に優れ、かつコア材が耐摩耗性に優れているので、繰り返し摩擦による剥離がなく、自動車内装、外装品に係止するクリップ、家庭用品のキャスターのローラー等に適している。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の実施例であるクリップの斜視図である。

【図2】本発明の実施例であるクリップの断面図である。

【図3】本発明の実施例であるローラーの斜視図である。

【図4】本発明の実施例であるローラーの断面図である。

【符号の説明】

1 クリップ

2 係止部

3 座金部

4 爪

4a コア部

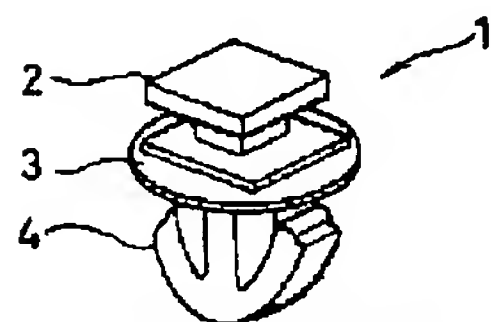
4b スキン部

10 ローラー

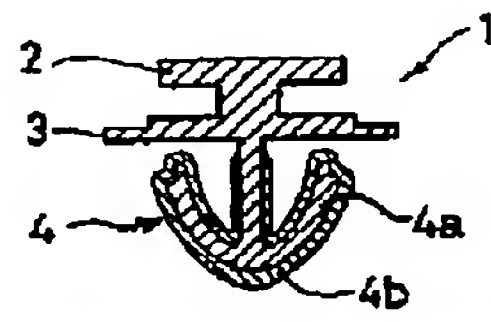
10a コア部

10b スキン部

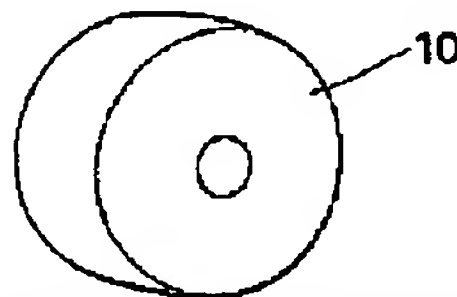
【図1】



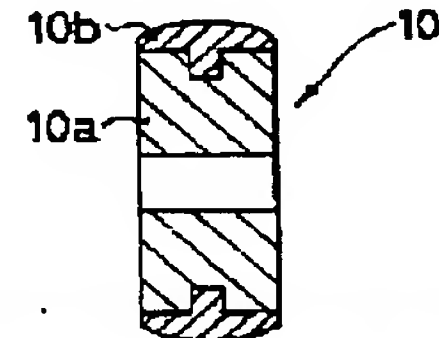
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 9 K 77:00

B 2 9 L 31:32

識別記号

庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所

(72)発明者 吉岡 恵次

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 益田 孝

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内